

# **PUMPING DEVICE BY NON-VAPORISABLE GETTER AND METHOD FOR USING THIS GETTER**

Publication number: DE69710507 (T2)

Publication date: 2004-02-19

Inventor(s): BENVENUTI CRISTOFORO [FR] +

Applicant(s): ORG EUROPEENE DE RECH [CH] +

Classification:

- International: **H01J41/12; H01J7/18; H01J9/18; H01J41/00; H01J7/00; H01J9/18; (PC1-7); H01J7/18**

- European: H01J7/18; H01J7/18C; H05H7/14

Application number: DE19976019507T 19970618

Priority number(s): WO1997EP03180 19970618, FR19960007625 19960619

Also published as:

 WO9749109 (A1)

 US9408043 (B1)

 RU2193254 (C2)

 PT906635 (E)

 NO317454 (B1)

more >>

Abstract not available for DE 69719507 (T2)

Abstract of corresponding document: WO 9749109 (A1)

The invention discloses a pumping device by non-vaporisable getter to create a very high vacuum in a chamber defined by a metal wall capable of releasing gas at its surface, characterised in that it comprises a thin layer of non-vaporisable getter coated on at least almost the whole metal wall surface defining the chamber.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 19 507 T2 2004.02.19

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 906 635 B1

(51) Int. Cl.: H01J 7/18

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 19 507.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP97/03180

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 929 213.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/049109

(86) PCT-Anmeldetag: 18.06.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 24.12.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.04.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 05.03.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.02.2004

(30) Unionspriorität:

9607625

19.06.1996

FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Organisation Européenne pour la Recherche  
Nucléaire (CERN), Genf/Geneve, CH

(72) Erfinder:

BENVENUTI, Cristoforo, F-01280 Moens, FR

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ANWENDUNG EINES NICHT VERDAMPFBAREN GETTERS

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

### Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verbesserungen auf dem Gebiet des Pumpens durch einen nicht verdampfenden Getter (NEG), um durch Getterwirkung in einem Raum einen sehr hohen Unterdruck zu erzeugen, der durch eine Metallwand begrenzt ist, die dazu ausgelegt ist, auf ihrer Oberseite Gas frei zu geben, wobei der Getter auf zumindest dem größten Teil der Oberfläche der Wand des Raums abgeschieden ist.

[0002] In einem ausheizbaren Metallsystem, in dem ein sehr hoher Unterdruck erzeugt werden soll (d. h., ein Unterdruck von zumindest  $10^{-13}$  Torr (1 Torr = 1,333 mbar), insbesondere in einer Größenordnung von  $10^{-13}$  bis  $10^{-14}$  Torr), bilden die Metallwände des leer zu pumpenden Raums eine nicht auspumpbare Gasquelle. Der in dem Metall (beispielsweise rostfreier Stahl, Kupfer, Aluminiumlegierung) des Aufbaus enthaltene Wasserstoff diffundiert frei durch die Dickenabmessung des Metalls und wird auf der Oberfläche freigegeben, die den Raum festlegt. Da die Wände der auszupumpenden Kammer außerdem durch Partikel (Synchrotronstrahlung, Elektronen oder Ionen) bombardiert werden – wie dies bei Teilchenbeschleunigern der Fall ist –, resultiert hieraus außerdem die Austreibung von viel schwereren Molekülteilen, wie etwa  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , also von Produkten in der Oberfläche nach Dissoziation von Kohlenwasserstoffen, Karbiden und Oxiden.

[0003] Das in dem Raum erhaltende Unterdruckniveau ist dadurch definiert durch das dynamische Gleichgewicht zwischen der Entgasung auf der Oberfläche, die den Raum festlegt, und der Auspumpgeschwindigkeit der verwendeten Pumpen. Die Gewinnung eines sehr hohen Unterdrucks impliziert eine hohe Reinheit der Oberfläche des Raums, die mit einer Reduktion der Gasemission verbunden ist, und gleichzeitig eine hohe Pumpgeschwindigkeit. Für die Unterdrucksysteme von Teilchenbeschleunigern, deren Kammern üblicherweise einen geringen Querschnitt aufweisen, müssen die Pumpen nahe zu einander angeordnet sein oder es muss sogar ein kontinuierlicher Pumpvorgang bewerkstelligt werden, um die Leitfähigkeitsbeschränkung zu überwinden.

[0004] Um unter diesen Bedingungen einen möglichst hohen Unterdruck zu erzeugen, ist es bekannt, den durch mechanische Pumpen erzeugten Unterdruck durch Bewerkstelligung eines komplementären Pumpvorgangs mit einem Getter, der in dem Raum angeordnet ist, zu vervollständigen: Dieses Material ist in der Lage, chemische Bestandteile zu erzeugen, die durch eine Reaktion mit den Gasen stabil sind, die in einem Unterdruckraum vorhanden sind (insbesondere  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), und diese Reaktion ist Anlass für das Verschwinden der betreffenden Molekülteile, was einer Pumpwirkung entspricht.

[0005] Damit die gewünschte chemische Reaktion sich effektiv entwickeln kann, ist es erforderlich, dass die Oberfläche des Getters rein ist, d. h., frei von jeg-

licher Passivierungsschicht, die gebildet wird, wenn der Getter der Umgebungsluft ausgesetzt wird. Diese Passivierungsschicht kann insbesondere beseitigt werden, indem die Oberflächengase (hauptsächlich  $\text{O}_2$ ) im Innern des Getters durch Erhitzen beseitigt werden (Getteraktivierungsprozess, der als nicht verdampfbarer Getter bzw. NEG bezeichnet wird). Die nicht verdampfenden Getter haben den Vorteil, dass sie in Form eines Bandes realisiert werden können, das man über die Länge des auszupumpenden Raums derart anordnen kann, dass daraus eine verteilte Pumpwirkung resultiert.

[0006] Welcher Art der bewerkstelligte Prozess auch immer sein mag, und ungeachtet des Wirkungsgrads des verteilten Pumpvorgangs, der die Bewerkstelligung eines nicht verdampfenden Getters ermöglicht, bleibt das Unterdruckniveau, das in dem Raum erzielbar ist, durch das dynamische Gleichgewicht zwischen der Pumpgeschwindigkeit (abhängig von den benutzten Mitteln) und der Entgasungsgeschwindigkeit der Metalloberfläche des Raums definiert (abhängig von der Ursache); für eine gegebene Pumpgeschwindigkeit bleibt das Unterdruckniveau im Übrigen eine Funktion des Entgasungsgrades in dem Raum.

[0007] Niederschläge auf den Wänden eines auszupumpenden Raums sind in der Vergangenheit bereits vorgeschlagen worden, um den Druck eines auszupumpenden Systems zu verbessern, wie beispielsweise in der Druckschrift DE-A-38 14 389 erläutert. In dieser Druckschrift wird der Niederschlag einer Bor- und Kohlenstoffschicht, gewonnen durch Radiofrequenzplasma ausgehend von einem Gemisch aus Boran und Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich vorgeschlagen, um den partiellen Wasserdampfdruck in dem Raum zu reduzieren.

[0008] In der Druckschrift DE-A-38 14 389 ist die Verwendung dünner Titan-, Hafnium- und Zirkonschichten ebenfalls erwähnt, jedoch mit dem Zweck, auf Grund von großen Schwierigkeiten außer Betracht zu bleiben, die bei der Herstellung und Regeneration dieser Schichten angetroffen werden.

[0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht deshalb darin, eine perfektionierte Lösung vorzuschlagen, die es erlaubt, dieses Problem zu überwinden, und die aus Gründen des Entgasungsgrades, der sich in dem Raum ergibt, den Wirkungsgrad der Pumpmittel beträchtlich erhöht, die eingesetzt werden, und zu einer Verbesserung von mehreren Größenordnungen des Unterdruckgrads führt, der in dem Raum erzeugbar ist.

[0010] Zu diesem Zweck wird in Übereinstimmung mit der Erfindung die Bewerkstelligung der Abfolge folgender Schritte vorgeschlagen:

- a) Durch Kathodenzerstäubung wird auf zumindest dem größten Teil der Oberfläche der Wand des Raums die Abscheidung einer dünnen Getterschicht bewirkt,
- b) der Raum wird mit einem Unterdrucksystem verbunden, mit Hilfe des Unterdrucksystems wird der Unterdruck erzeugt, eine Anheißung des Unterdruck-

systems auf eine vorgegebene Temperatur wird bewirkt, während der Raum auf einer niedrigeren Temperatur als der Aktivierungstemperatur des nicht verdampfenden Getters gehalten wird,

c) die Anheizung des Unterdrucksystems wird gestoppt und gleichzeitig wird die Temperatur des Raums bis auf die Aktivierungstemperatur erhöht, diese Temperatur wird während einer vorbestimmten Zeitdauer aufrecht erhalten, die dazu geeignet ist, die Getterschicht nicht verdampfbar zu machen, woraufhin die Temperatur bis auf die Umgebungstemperatur absinken gelassen wird.

[0011] Die nicht verdampfende Getterschicht bildet einen Schirm, der die Entgasung des Metalls der Wand des Raums unterbindet, um seinerseits eine solche hervorzurufen. Andererseits unterbindet in den Kammern eben diese Schicht, die den Stößen dieser sich bewegenden Teilchen unterliegt, und die den Schirm bildet, die Freisetzung von Molekülteilchen, die den Unterdruck in dem Raum beeinträchtigen können. Daraus resultiert, dass durch dieses Mittel die Entgasung in dem Raum zumindest weitgehend unterbunden wird, was deren Ursache auch immer sein mag.

[0012] Ein in Form einer derartigen Schicht bewerkstelligter Getter bewahrt darüber hinaus den Vorteil eines gleichförmigen verteilten Pumpvorgangs, und er ist weniger als eine Presspulverabscheidung dafür anfällig, feste Teilchen abzugeben, deren Wirkung für bestimmte Anwendungen schädlich ist.

[0013] Eine Getterschicht in Übereinstimmung mit der Erfindung verbraucht keinen nennenswerten Platz und bietet den Vorteil, eine Pumpwirkung ohne Platzbedarf zu fördern, was es erlaubt, dass die Getterschicht selbst in Zellen einsetzbar ist, in denen geometrische Beschränkungen die Verwendung eines Getters in Bandform verbieten. In Elektronenmaschinen kann außerdem die Konzeption der Unterdruckkammer stark vereinfacht werden, da ein lateraler Pumpkanal entfällt, weil dieser überflüssig ist.

[0014] Da der Wirkungsgrad einer dünnen Getterschicht zu der gesuchten optimalen Pumpwirkung führen kann, besitzt das verwendete Material bestimmte isolierte oder insgesamt bzw. teilweise kombinierte Eigenschaften.

[0015] Das Material muss demnach ein großes Absorptionsvermögen für die chemisch reaktiven Gase besitzen, die in dem Raum vorhanden sind, ungeachtet der Barrierenwirkung, die durch die dünne Schicht gefördert wird.

[0016] Das Material muss außerdem ein großes Absorptionsvermögen und eine großes Diffusionsvermögen für Wasserstoff aufweisen, neben der Fähigkeit, eine Hydridphase zu bilden. Außerdem muss es einen Dissoziationsdruck für die Hydridphase von weniger als  $10^{-3}$  Torr bei etwa 20°C aufweisen.

[0017] Das Material muss außerdem eine Aktivierungstemperatur aufweisen, die so niedrig wie möglich ist und kompatibel mit Ausheiztemperaturen

der leer zu pumpenden Systeme (ungefähr 400°C für die Kammern aus nicht rostendem Stahl, 200 – 250°C für die Kammern aus Kupfer und Aluminiumlegierung) sowie kompatibel mit der Stabilität des Materials in der Luft bei etwa 20°C ist; unter diesen Bedingungen muss die Aktivierungstemperatur allgemein gesagt bei höchstens 400°C liegen.

[0018] Das Material muss schließlich eine große Löslichkeit höher als 2% für Sauerstoff aufweisen, um die Absorption der Sauerstoffmenge zu ermöglichen, die oberflächenmäßig bei einer großen Anzahl von Aktivierungszyklen gepumpt wird, und wenn es Luft ausgesetzt wird. Beispielsweise mit einer nicht verdampfenden Getterschicht einer Dicke von 1 µm und einer Dicke des oberflächenmäßig bei jedem Aussetzvorgang gebildeten Sauerstoffs von 2 nm (20 ?), darf eine Sauerstoffkonzentration von 2% in dem Getter nach ungefähr zehn Zyklen erreicht werden, ohne Berücksichtigung der weiteren Gase, die während des Leerpumpvorgangs gepumpt werden; dickere Schichten können in Betracht gezogen werden; diese benötigen jedoch längere Zeit für die Abscheidung und ihr Haftvermögen kann weniger gut sein.

[0019] Titan und/oder Zirkon und/oder Hafnium und/oder Vanadium und Skandium, die für Sauerstoff bei Umgebungstemperatur eine Löslichkeitsgrenze größer als 2% aufweisen, können definitiv geeignete nicht verdampfende Getter bilden, um eine dünne Beschichtungsschicht im Umfang der Erfindung bereit zu stellen. Es wird bemerkt, dass Titan, Zirkon und Hafnium eine Löslichkeit für Sauerstoff im Bereich von 20% aufweisen, während Vanadium und Skandium eine große Diffusionsfähigkeit für Gase besitzen. Es wird bemerkt, dass isoliert oder in Verbindung mit zumindest einem der genannten Stoffe jede Legierung in Betracht gezogen werden kann, die zumindest einen der Stoffe enthält, um die gewonnenen Wirkungen zu kombinieren, d. h., neuartige Wirkungen zu erzielen, die nicht direkt aus einer Kumulierung der einzelnen Wirkungen resultieren.

[0020] Beispielsweise ist Titan bei 400°C aktivierbar, Zirkon bei 300°C und eine Legierung aus 50% Ti und 50% Zr bei 250°C. Eine Aktivierung bei diesen Temperaturen über zwei Stunden reduziert den Desorptionsgrad um vier Größenordnungen, der durch eine Elektronenbombardierung mit einer Energie von 500 eV induziert wird, und Pumpgeschwindigkeiten für CO und CO<sub>2</sub> in der Größenordnung von 1 ls<sup>-1</sup> pro cm<sup>2</sup> Oberfläche erzeugt.

[0021] Als zusätzlicher Vorteil ist anzuführen, dass die Bereitstellung eines Getters in Form einer dünnen Schicht, die auf einem Metallsubstrat haftet, für dieses Substrat auf Grund einer Begrenzung der Temperatur in der dünnen Schicht die Rolle eines thermischen Stabilisators spielt. Dies ist sehr vorteilhaft, weil es erlaubt, für den Getter Materialien hoher Pyrophorität zu verwenden, ohne dass sich ein Sicherheitsproblem auf Grund der Stabilisierungswirkung ergibt, die durch das Substrat gegeben ist, deren

thermische Kapazität groß ist im Vergleich zu der Verbrennungshitze der dünnen Getterschicht.

[0022] Schließlich ist zu bemerken, dass die Verwendung eines nicht verdampfenden Getters in Form einer dünnen Schicht die Möglichkeit bietet, thermodynamisch instabile Materialien zu erzeugen, was die Auswahl optimaler Materialien für den Getter vergrößert. Diese Möglichkeit kann in einfacher Weise genutzt werden, indem eine Kathodenzerstäubungstechnik herangezogen wird, die sich gleichzeitig auf mehrere Stoffe bezieht, mit Hilfe einer Verbundstoffkathode, wie nachfolgend angeführt.

[0023] Mehr im Einzelnen wird wie folgt vorgegangen:

- a) Der Raum wird gesäubert; in das Innere des Raums wird die Dünnschichtabscheidungsanordnung eingeführt; in dem Raum wird ein relativer Unterdruck erzeugt; zum Evakuieren eines größtmöglichen Anteils von Wasserdampf wird eine Ausheizung des Raums bewirkt; daraufhin wird durch Kathodenzerstäubung eine Getterdünnschichtabscheidung auf zumindest den größten Teil der Oberfläche der Wand bewirkt, die den Raum festlegt;
- b) in dem Raum wird Atmosphärendruck wiederhergestellt und die Abscheidungsanordnung wird aus dem Raum entnommen;
- c) der im Innern mit der Getterschicht beschichtete Raum wird in der Anlage montiert, die mit ihm ausgerüstet werden soll; es wird ein relativer Unterdruck erzeugt; eine Ausheizung der Anlage bei einer gewünschten Temperatur wird verwirklicht, während der Raum auf einer Temperatur unterhalb der Aktivierungstemperatur des Getters gehalten wird;
- d) Die Ausheizung der Anlage wird unterbrochen und gleichzeitig wird die Temperatur des Raums bis auf die Aktivierungstemperatur des Getters erhöht, die man während einer vorbestimmten Dauer aufrecht erhält (beispielsweise für eine bis zwei Stunden); schließlich wird die Temperatur des Raums auf die Umgebungstemperatur zurückgeführt.

[0024] Am Ende dieser Prozedur ist die Oberfläche der dünnen Getterschicht wie gewünscht, und ihre thermische Entgasung oder induziert durch Bombardement mit Teilchen (Ionen, Elektronen oder Synchrotronstrahlung) ist stark reduziert. Gleichzeitig tritt ein Molekularpumpphänomen auf Grund der chemischen Reaktion auf der Oberfläche der Getterschicht durch Gase auf, die in dem Raum vorhanden sind.

[0025] Um die Abscheidung der dünnen Getterschicht auf der Oberfläche der Wand des Raums zu bewirken, erscheint ein Prozess zur Verdampfung unter Unterdruck in effizienter Weise schwierig kontrollierbar, um eine gleichförmige und homogene Abscheidung bei der gleichzeitigen Abscheidung mehrerer Stoffe zu bilden, und es ist praxisgerechter, vorteilhafterweise auf einen Kathodenzerstäubungsprozess zurückzugreifen, der eine wirksamere Kontrolle der Bedingungen für die Bildung der dünnen Schicht erlaubt.

[0026] Außerdem erlaubt ein Kathodenzerstäubungsprozess die gleichzeitige Abscheidung mehrerer Materialien, um einen Getter vom Legierungstyp zu bilden, der Materialien kombiniert, die unterschiedliche optimale Eigenschaften aufweisen, die kumuliert erzielt werden sollen, wie vorstehend angeführt. Aus diesem Grund wird eine Kathode gebildet, die dazu bestimmt ist, in dem Raum zentral angeordnet zu werden, und die durch ein Verdünnen von mehreren (beispielsweise zwei oder drei) Metalldrähten gebildet werden kann, die aus jeweiligen Materialien der Legierung bestehen, die erzeugt werden soll. Der Rückgriff auf eine Verbundstoffkathode, die derart gebildet ist, erlaubt die gleichzeitige Abscheidung mehrerer Metalle und damit die künstliche Erzeugung einer Legierung aus thermodynamisch instabilen Materialien, die auf anderem Wege herkömmlicherweise nicht erzielbar sind.

[0027] Die durch die Erfindung vorgeschlagenen Mittel bieten die variable Möglichkeit, hohen Unterdruck von  $10^{-10}$  bis  $10^{-14}$  Torr für Laboranwendungen zu erzeugen, für die Wärme- und/oder Schallsolation und für Oberflächenanalysesysteme, wie sie überwiegend für reaktive Materialien eingesetzt werden. Es wird jedoch bemerkt, dass die Umsetzung der Erfindung in Unterdrucksystemen, die häufig der Atmosphäre ausgesetzt sind oder unter hohen Unterdrücken arbeiten, sehr rasch zur Sättigung der Oberfläche der Getterschicht führen kann, und dass die vorstehend genannten Vorteile in diesem Fall nicht erzielbar sind.

[0028] Insbesondere ist ein Einsatzgebiet, das für die Erfindung von speziellem Interesse ist, die Erzielung und Aufrechterhaltung eines lang andauernden hohen Unterdrucks in Teilchenbeschleunigern/Akkumulatoren, deren Konditionierungsperiode durch Teilchenstrahlzirkulation dadurch entfällt, und in denen Instabilitätsprobleme des Unterdrucks entfallen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Anwendung eines nicht verdampfenden Getters, um durch Getterwirkung in einem Raum einen sehr hohen Unterdruck zu erzeugen, der durch eine Metallwand begrenzt ist, die dazu ausgelegt ist, auf ihrer Oberfläche Gas frei zu geben, wobei der Getter auf zumindest dem größten Teil der Oberfläche der Wand des Raums abgeschieden ist, gekennzeichnet durch die Abfolge folgender Schritte:
  - a) durch Kathodenzerstäubung wird auf zumindest dem größten Teil der Oberfläche der Wand des Raums die Abscheidung einer dünnen, nicht verdampfenden Getterschicht bewirkt,
  - b) der Raum wird mit einem Unterdrucksystem erstellt, mit Hilfe des Unterdrucksystems wird der Unterdruck erzeugt, eine Trocknung des Unterdrucksystems auf eine vorgegebene Temperatur wird bewirkt, während der Raum auf einer niedrigeren Temperatur als der Aktivierungstemperatur des nicht verdampf-

baren Getters gehalten wird,

c) die Trocknung des Unterdrucksystems wird gestoppt und gleichzeitig wird die Temperatur des Raums bis auf die Aktivierungstemperatur erhöht, diese Temperatur wird während einer vorbestimmten Zeitdauer aufrechterhalten, die dazu geeignet ist, die Getterschicht nicht verdampfbar zu machen, woraufhin die Temperatur bis auf die Umgebungstemperatur absinken gelassen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der nicht verdampfbare Getter aus Titan und/oder Zirkon und/oder Hafnium und/oder Vanadium und/oder Skandium und/oder einer Legierung ausgewählt ist, welche zumindest eines dieser Elemente enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass zum Abscheiden einer nicht verdampfbaaren Getterschicht, die aus einer Legierung von mehreren Materialien gebildet ist, eine Kathode verwendet wird, die im Zentrum des Raums angeordnet ist und die durch mehrere Drähte aus Legierungsmaterialien gebildet ist, die um einander verdreht bzw. verdreht sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen